



特 許 願

昭和48年9月3日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称 <sup>アミノ酸</sup>グルタミン酸ナトリウムの精製法

2. 発明者  
住 所 <sup>神奈川県横浜市旭区金谷816番地の8</sup> 神奈川県横浜市旭区金谷816番地の8  
氏 名 平 田 忠 司 (他4名)

3. 特許出願人  
郵便番号 104  
住 所 東京都中央区京橋1丁目6番地  
電話番号 東京(03)272-1111(代表)  
名 称 (006)味の素株式会社  
代表者 取締役社長 渡辺 文 蔵

# 明 細 書

1. 発明の名称 <sup>グルタミン酸ナトリウムの精製法</sup>グルタミン酸ナトリウムの精製法

2. 特許請求の範囲

グルタミン酸以外のアミノ酸類、有機酸類、<sup>グルタミン酸</sup>グルタミン酸とキレートを形成しうる金属イオン、<sup>メイラード反応生成物</sup>メイラード反応生成物およびメラニン等の着色物質等の不純物の少なくとも一種以上を含有するグルタミン酸もしくはその塩類の水溶液またはその結晶懸濁液よりグルタミン酸ナトリウム5水塩結晶として品析分取することを特徴とするグルタミン酸ナトリウムの精製法

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はL-グルタミン酸ナトリウム(以下MSOと略記する)の精製もしくは回収法に関するものである。

MSOの多くは発酵法で生産されている。そして、その主な用途は調味料であり、通常MSOの1水塩(以下MSO・H<sub>2</sub>Oと略記する)の形で商品化されている。

水溶液から析出するMSOの結晶は1水塩か

## 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-49227

④公開日 昭50.(1975) 5. 1

②特願昭 48-99101

②出願日 昭48.(1973) 9. 3

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6664 43

7110 49

⑤2日本分類

16 B652

36A D251

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

C07C 99/12

C07C 101/22

よび5水塩(以下MSO・5H<sub>2</sub>Oと略記する)が知られている。しかしながら通常取得しうる結晶は1水塩のみであり、5水塩は特公昭25-3312号公報に記載されているとおり-0.8℃以下の水溶液からのみ析出する。そして、このような極低温の水溶液からのみ取得しうる5水塩については、その後特に産業界に利用されることもなく今日に至っている。

MSO・H<sub>2</sub>O結晶は特定の不純物が存在すると極端にその成長性が阻害される。かかる不純物の例として、グルタミン酸以外の各種アミノ酸、有機酸、キレートを形成しうる金属イオン、メイラード反応生成物、メラニンなどの着色物質等を挙げることができる。これらの不純物は結晶液中に多量に含まれ、MSO・H<sub>2</sub>O結晶を単品として取り上げる迄の各工程においてMSO・H<sub>2</sub>O結晶の成長性を阻害し、又結晶中に包含されて精製効果を低下させ、商品化上問題となっていた。このため、結晶液からいさなりMSO結晶を析出せしめる方法などは考えるべくもな

く、従来知られていたMSGを分離回収する方法として、まずグルタミン酸結晶として晶析分離したのちMSGに変えて精製する方法が一般的にとられてきた。それでも、醗酵液の純度が悪いと、なかなか精製効果があがらず、これらの不純物をいかに経済的に除去するかが大きな問題であった。特に安価な醗酵原料のひとつとして広く用いられている腐蝕薬にはカルシウムイオンおよび硫酸イオンが多量に含まれており、グルタミン酸結晶中に硫酸カルシウムとして多量に混入してきて、精製工程でしばしば問題を惹き起していた。このため、MSG溶液中のカルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属イオンの除去方法が種々検討されてきたが未だ完全なる方策はない。一方、酢酸も醗酵原料として盛んに用いられているが、このばあい醗酵液中に残存せる未消費の酢酸がMSG・H<sub>2</sub>O結晶中に包含されやすく、製品の不快臭の原因となっていた。

本発明者らはこれらの問題点を解決するべく

を阻害するのみならず結晶中に包含され又は共沈して結晶の純度を低下せしめる。

キレートを形成しうる金属イオンとは、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、鉄などの遷移金属のイオンである。これらはグルタミン酸濃度が高く、かつpHが中性付近の溶液においてはグルタミン酸とキレート化合物を形成して、MSG・H<sub>2</sub>Oの結晶化を阻む。特にカルシウムイオンは前述のごとく腐蝕薬を原料とする醗酵液中に多量に含まれて、醗酵液から分離されたグルタミン酸結晶中に硫酸カルシウムとして多量に混入して来る。そしてこの硫酸カルシウムはMSG水溶液に対してはかなり溶解度が高いため、MSG水溶液中に高濃度で存在してMSG・H<sub>2</sub>O結晶の析出および成長を阻害する。

着色物質はノイラード反応生成物又はメラニンに類するものである。これらはグルタミン酸醗酵培地に添加される有機栄養物に含まれるほか醗酵ないし分層、精製工程において形成され

特開 昭50—49227(2)  
鋭意検討した結果MSG・5H<sub>2</sub>O結晶はMSG・H<sub>2</sub>O結晶と異なり、これらの不純物が存在する水溶液においても良好に結晶成長し、かつこの成長した結晶にはこれらの不純物が包含されていないことを見出した。従つて醗酵液からMSG・H<sub>2</sub>O結晶を単品として取得する迄のあらゆる工程において、これらの不純物が精製を阻害する場合、MSG・5H<sub>2</sub>O結晶を析出せしめることにより、これらを容易に淘汰できるため、上述の問題点を一挙に解決することができた。

本発明のいう不純物のうちグルタミン酸以外のアミノ酸とは、アラニン、アスパラギン酸、グリシン、ロイシン、バリン、イソロイシン、スレオニン、などであり、有機酸とは酢酸、コハク酸、α-ケートグルタル酸、ビルビン酸などである。これらはグルタミン酸醗酵培地の主炭素源およびその他の栄養源として添加され、又醗酵中に代謝産物として微生物体外に放出されて醗酵液中に残存し、MSG・H<sub>2</sub>O結晶の成長

て、グルタミン酸結晶およびMSG・H<sub>2</sub>O結晶に共沈、<sup>包</sup>含される。

本発明において除去しうるこれらの不純物を含むものとしては、たとえば醗、酢酸、ノルマルパラフィンなどを醗酵原料としたグルタミン酸醗酵液およびその中間処理液を挙げることができる。

上記のアミノ酸、有機酸、金属イオンおよび着色物質の少なくとも1種を含むMSG水溶液から本発明におけるMSG・5H<sub>2</sub>O結晶を析出せしめるためには、溶液の組成およびpHが通常濃縮、冷却等によりMSG結晶を析出しうる範囲にあり、溶液の温度が-0.8℃以下に保たれ、かつMSGの濃度が飽和溶解度以上にあればよい。かかる溶液は、共存せる不純物の種類および量により異なるが、グルタミン酸/ナトリウムイオンのモル比を0.8から1.2、pHを5.5から8に保つことが好ましい。pHはグルタミン酸および水酸化ナトリウムで調整することが溶液のMSG純度を低下せしめない点で好

/字訂正

/字削除

/字訂正

ましい。かかる溶液の飽和溶解度は溶液の温度のほか、溶液のpH、共存不純物などにより影響を受ける。なおMSGの水に対する飽和溶解度は特公昭23-3312号公報に記載されているとありである。

上述のごときMSG・5H<sub>2</sub>O結晶が析出する状態に到達せしめるまでの過程は特に限定されるものではなく、たとえば溶液のpHを調整し、所定の濃度に減圧濃縮などの方法で濃縮したのち溶液を冷却してもよく、又このpHを調整した液をMSG・5H<sub>2</sub>O結晶の析出する温度で冷凍濃縮などの方法で濃縮してもよい。特に結晶液からいきなりMSG・5H<sub>2</sub>O結晶を析出せしめるためには、予め結晶液に水酸化ナトリウムを添加して結晶液中のアンモニウムイオンをナトリウムイオンにおきかえておくことがグルタミン酸アンモニウム結晶を生ぜしめない点で好ましい。溶液のpHは後から調整してもよい。このばあい、まず溶液中に5水塩以外のグルタミン酸の結晶が析出し、pH調整により

き分離した結晶は少量の冷水MSG水溶液、アルコールなどで洗浄すると結晶純度をさらに高めることができるのはいうまでもない。

結晶中の水分量は乾燥減量法およびカーン・フィッシャー法によつた。乾燥減量法は95℃で恒量になるまで測定して重量の減少量を求めた。グルタミン酸は取得結晶に含まれるもの以外は「フルブルグ」検圧計を用い酵素法で、そして取得結晶中に含まれるものは分光光度計を用いて比吸光度を測定して、それぞれ定量した。その他のアミノ酸はアミノ酸アナライザーで定量した。カルシウムイオンその他の金属イオンの分析は原子吸光法または、キレート滴定法によつて定量した。酢酸等の有機酸類はガスクロマトグラフィー法で定量した。着色度については波長400mμ 1cmのガラスセルを使用しその透過率(T)より吸光度(-log T)を求めて比較表示した。

以下それぞれの不純物に対する本発明の効果を実験例でもつて詳述する。なお文中の多はす

図 昭50-49227(3)  
MSG・5H<sub>2</sub>O結晶に移すこともある。さらにグルタミン酸溶液から、一旦グルタミン酸を公知の方法により

グルタミン酸α型結晶又はβ型結晶、グルタミン酸ナトリウム1水塩結晶、グルタミン酸2ナトリウム結晶、グルタミン酸アンモニウム結晶、グルタミン酸各種金属塩結晶などの形で分離したのちこれを水溶液に懸濁し上述のごときMSG・5H<sub>2</sub>O結晶が析出する状態を保つことによつてこれらの結晶をMSG・5H<sub>2</sub>O結晶に移させると結晶中に包含された不純物を放出するため精製効果がある。

MSG・5H<sub>2</sub>O結晶の析出を促進せしめるためにMSG・5H<sub>2</sub>O結晶を種晶として加えることは有効である。添加量は特に規制されるものではなく、通常溶液中のMSG量の0.1~3.0重量多程度が添加される。晶析中は適度の攪拌を行つたほうが好ましい。

析出したMSG・5H<sub>2</sub>O結晶の分離方法は遠心分離機を用いる等公知の方法による。このと

べて重量多である。

#### 実施例1

MSG・5H<sub>2</sub>Oを水にとかしてMSG・5H<sub>2</sub>Oとして4.5.5多の溶液を作り、カルシウムとして0.2多、0.5多、1.0多になるようにそれぞれ硫酸カルシウムを添加して三種類の溶液を調製した。その三種類の溶液各々880gを冷却して-6℃としたのちMSG・5H<sub>2</sub>O結晶1gを添加してMSG・5H<sub>2</sub>Oを起晶させ、さらに1時間-8℃で攪拌晶析した後小型遠心分離機で結晶と母液に分別した。遠心分離機中の結晶に冷水1000ccを注ぎこみ附着母液を洗い出した試料、結晶の分析をおこなつた結果をオ1表に示した。

オ 1 表

品析液濃度	MSG・5H <sub>2</sub> O	MSG・5H <sub>2</sub> O	水洗MSG・5H <sub>2</sub> O中のCa++含量
MSG・5H <sub>2</sub> O% Ca++多	品析状況	品析率	
4.5.5 0.2	極めて微細結晶のみ	5.5多	0.03多
4.5.5 0.5	起晶せず	5.2多	0.03
4.5.5 1.0	起晶せず(おめ枝)	5.3多	0.04

得られた水洗液は前回とも305gであり、  
又母液は530g、結晶液は145gであつた。  
なお、この供試液と同じ組成のMSG液を  
調製してMSG・H<sub>2</sub>Oの濃縮晶析を試みたがほ  
んど結晶は得られず特にカルシウムイオンと  
して0.5g、1.0g含有のものでは粘潤な溶液  
となるのみで結晶化しなかつた。

#### 実施例2

MSG・H<sub>2</sub>O 1300g、L-アラニン53g、  
L-ロイシン、L-イソロイシン、L-リ  
ジン及L-バリンをそれぞれ5.3gを温水にと  
かして全量を2.2gとした。この溶液を攪拌冷  
却して-8℃に達したところでMSG・5H<sub>2</sub>O  
結晶20gをこの溶液へ添加してMSG・  
5H<sub>2</sub>Oを起晶させた。ひきつづき-8℃で1時  
間攪拌晶析したのち、遠心分離機でMSG・  
5H<sub>2</sub>O結晶を分別し、MSG・5H<sub>2</sub>O 960g  
を得た。このMSG・5H<sub>2</sub>O結晶を-5℃の  
MSG溶液(MSG・H<sub>2</sub>Oとして45g/dl)  
1.5gで洗じようし、洗じようMSG・5H<sub>2</sub>O

#### 実施例3

酢酸を主たる炭素源とするグルタミン酸菌酵  
液100g(遊離グルタミン酸7.0gを含む)  
の固体を除去し清液に含有されるアンモニウ  
ムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の0.9倍モルの水酸化ナトリ  
ウムを添加して減圧下で濃縮をおこない大部分  
のアンモニウムイオンを除去し、50℃に於け  
る比重が1.29になるまで濃縮した。(このと  
きグルタミン酸濃度は3.7g)  
濃縮液を攪拌冷却して、-5℃になつたとき  
MSG・5H<sub>2</sub>Oの結晶(前回の取得結晶でもよ  
い)300gを添加して、MSG・5H<sub>2</sub>Oを起  
晶成長させるためにひきつづき冷却晶析をおこ  
ない-8℃で2時間晶析したのち遠心分離機で  
結晶と母液に分別した。  
MSG・5H<sub>2</sub>O 7.65kg(グルタミン酸として  
4.20kg)母液10.2kg(グルタミン酸として  
2.95kg)を得た。濃縮液の組成及び回収MSG  
・5H<sub>2</sub>Oの組成はオ3表に示した。

昭和50-49227(4)  
のミノ酸含有量を測定した結果をオ2表に示

す。オ2表から明らかなように得られたMSG  
・5H<sub>2</sub>O結晶は極めて高純度で他のミノ酸を  
ほとんど含まないものが得られた。この供試液  
と同じ組成の溶液を通常のMSGであるMSG  
・H<sub>2</sub>Oの濃縮晶析と比較した場合、MSG・  
H<sub>2</sub>Oの結晶成長阻害も著しいことのみならずア  
スパラギン酸などは0.1g(1000ppm)も  
含まれてきて純度のよいMSG・H<sub>2</sub>Oを得るこ  
とはできなかつた。

[オ2表] 取得MSG・5H<sub>2</sub>O結晶分析値

L-グルタミン酸	54.6g (MSG・ 5H <sub>2</sub> Oとして96.5g)
L-アラニン	1 ppm 以下
L-アスパラギン酸	10.0 ppm
L-ロイシン	5.4
L-イソロイシン	7.0
L-リジン	1 ppm 以下
L-バリン	1 ppm 以下

[オ3表]

	晶析液組成 (濃縮菌酵液)	取得結晶分析値 (MSG・5H <sub>2</sub> O)
グルタミン酸	37.0g	55.0g
無機塩類	2.7	Trace
グルタミン酸以外の アミノ酸類	3.1	0.01
酢酸	1.7	0.01
その他の有機酸	0.5	Trace
水分その他	55.0	45.0
着色度(-logT) 3.0		0.2

得られたMSG・5H<sub>2</sub>O結晶は温湯で溶解した  
のち少量の活性炭で脱色してMSG・H<sub>2</sub>Oの濃  
縮晶析をおこない市販品に比して顔色ない良好  
なMSG・H<sub>2</sub>Oが得られた。なお、この菌酵液  
よりMSG・5H<sub>2</sub>Oを経由しないで直接MSG  
・H<sub>2</sub>Oを得ようと試みたが、結晶の成長が極め  
て悪く、粉末状の微細結晶が析出したのみであ  
り、その結晶は着色物質その他の不純物を多量  
に含むものであつた。

#### 実施例4

ケインモラセスを主炭素源としてL-グルタミン酸塩解をおこなったグルタミン酸に塩酸を添加してpHを3.2にして得られた粗グルタミン酸結晶1000g(遊離グルタミン酸95.0g)を2等分し、その一方の粗グルタミン酸結晶500gに水酸化ナトリウム及び水を加えてpH7、グルタミン酸濃度3.1%に調整した液を作り、小型電動攪拌機で攪拌しながらM80・5H<sub>2</sub>Oの結晶10gを添加してM80・5H<sub>2</sub>Oを起晶させたのち、そのスラリーを-1℃以下に保ちつつ残りの粗グルタミン酸結晶500g及び3.5.6%水酸化ナトリウム水溶液3.65gを同時にかけつゝできるだけ添加速度を均一にして1.5時間かけて添加した。このときグルタミン酸結晶は同時に添加される水酸化ナトリウムによつて中和されてグルタミン酸ソーダになると共に冷却されてM80・5H<sub>2</sub>Oになつて析出する。既存のM80・5H<sub>2</sub>O結晶を成長させる働きをして粗大なM80・5H<sub>2</sub>Oを得ること

分離した。

(粗結晶) 取得粗結晶714g(遊離グルタミン酸52.1g)分離母液1070g(遊離グルタミン酸4.89gを含む)を得た。

(オ4表)

	粗グルタミン酸	M80・5H <sub>2</sub> O (本発明法)	M80・5H <sub>2</sub> O (精製したとき)
結晶純度	94.5%	99.5%	97.8%
着色度比	100	2.5	1.2
グルタミン酸含有率	9.95	10.50	10.30

※1 旋光度法によつて分析したグルタミン酸含有率をヤエールゲル法によつて分析した全窒素含有率で除した値。純度100%のグルタミン酸またはグルタミン酸ナトリウム結晶はこの値が10.52となる。不純な結晶は他のアミノ酸類の窒素が定量されてこの比が小さくなるため、アミノ酸類の精製効果をみるのに都合のよい指標である。

昭50-49227(5) ができる。スラリーの温度が-5℃になつたと

き速心分離して結晶と母液に分別した。得られた結晶は、少量の水で洗じようして洗液は母液と合した。洗じよう結晶としてM80・5H<sub>2</sub>O 2.5g加入955g(遊離グルタミン酸として52.1g)を得たがオ4表に示したように極めて着色度少なく純度良好な結晶であつた。なお、結晶分離母液は次の晶析に使用しうる。

次に本発明の効果をより明らかにするためM80・5H<sub>2</sub>Oによる晶析精製を下記の通りにおこなつた。その結果をオ4表に對比して示した。

即ち上記の実験で使用したのと同じ粗グルタミン酸結晶236gに水酸化ナトリウムと水を加えてpH7、グルタミン酸濃度4.0%の溶液560gを調整し、60℃の恒温槽中に入れて液温を60℃に保持し、溶液を攪拌しながらM80・5H<sub>2</sub>Oの結晶13gを添加し、さらに同じ粗グルタミン酸結晶764g、4.4.5%水酸化ナトリウム水溶液をできるだけ均等に入るように2時間かけて添加し、M80・5H<sub>2</sub>Oを晶析

#### 実施例5

ケインモラセスを主たる炭素源とするグルタミン酸塩解液に塩酸を添加してpHをグルタミン酸の等電点に調整して得た粗グルタミン酸結晶1000g(グルタミン酸89.0g、石こう9.5gを含む)を水酸化ナトリウム水溶液で中和してpH7のグルタミン酸ソーダ溶液2.28%を作つた。この溶液に過飽和剤として少量のけいそう土を添加して攪拌し、過飽和ケイを少量の水で洗じようしてM80を回収し過飽和液2.50%を得た。この液を濃縮してグルタミン酸濃度5.1g/dl、Ca<sup>++</sup>1.4g/dl着色度1.6(400mμ 1cmセル)の液1.75%を得た。この液を-8℃に冷却してM80・5H<sub>2</sub>Oの結晶100gを添加して攪拌冷却して液温を-8℃に1時間保持したのち結晶を分別してM80・5H<sub>2</sub>O結晶1055g(グルタミン酸58.0g)、母液1.15% (グルタミン酸3.65g)を得た。

得られた結晶は乾燥純度99.0%カルシウム

0.08多、着色度1、と極めて良好であつて、  
少量の活性炭でほとんど無色に脱色でき、濃縮  
晶析によつて容易に良好なM80・ $H_2O$ が得ら  
れた。

なお精製前のM80溶液の濃縮晶析ではカルシ  
ウム・イオンの影響が大きくM80・ $H_2O$ は起  
晶せず、水あめ状になつたのみであつた。また  
グルタミン酸として再結晶して精製しようとす  
ると再び当然ながら石こう結晶も析出し精製さ  
れずこのようなカルシウムイオンの多いグルタ  
ミン酸の精製は本発明法によるM80・5 $H_2O$   
による精製が最も効果よく容易である。

特許出願人 味の素株式会社

#### 4. 添付 類の目録

- (1) 明 細 書 1通  
(2) 願 書 附 本 1通

#### 5. 前記以外の発明者

住 所 神奈川県川崎市幸区神明町2丁目89番地  
氏 名 藤 原 敏 郎

住 所 神奈川県川崎市幸区神明町2丁目89番地  
氏 名 山 本 泰

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子1155番地の2  
氏 名 上 之 山 功

住 所 東京都目黒区目黒本町3丁目17番地11号  
氏 名 田 附 秀 夫